

УДК 546.422.8

ВЛИЯНИЕ НЕАДЕКВАТНОСТИ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОРОШКОВ МОЛОКА ПРИ НЕДЕСТРУКТИВНОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ МОЛОКА

*Г.В.Пашкова, Т.Н.Гуничева
Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН
664033, Иркутск, Фаворского, 1А,
daw83@mail.ru*

Поступила в редакцию 14 апреля 2006 г.

В настоящем сообщении приведены результаты изучения эффекта неадекватности составов органической матрицы стандартных образцов растительных материалов и сухого молока различной жирности при неdestructивном РФА молока. Для элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr изучен характер расхождений между интенсивностями флуоресценции, рассчитанными для растений, и интенсивностями, полученными при замене органической основы растений на матрицу обезжиренного и цельного молока. Исследованы зависимости отношений рассчитанных интенсивностей от атомного номера определяемого элемента и концентрации жира.

Пашкова Галина Валерьевна – аспирант, старший лаборант-исследователь лаборатории рентгеновских методов анализа Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

Область научных интересов: неdestructивный РФА биологических материалов растительного и животного происхождения. Автор 8 публикаций.

Гуничева Татьяна Николаевна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

Область научных интересов: неdestructивный РФА компонентов окружающей среды, качество экогеоаналитических данных.

Автор более 180 научных работ.

На данный момент отечественные стандартные образцы порошков молока отсутствуют. В каталоге MBN "Reference materials, 1996-1997" представлена информация по 3 стандартным образцам (СО) порошка обезжиренного молока 304 F 063 (природное), а также 304 F 150 и 304 F 151 (с добавленными отдельными элементами). Кроме этого, известны СО NIST: SRM 1549 (порошок обезжиренного молока) и SRM 8435 (порошок цельного молока). Их приобретение - экономическая проблема для академического института, поэтому остаётся использовать эту информацию только при теоретических расчётах.

Из стандартных образцов, объединённых общим понятием «биологические материалы», наиболее доступны СО растительных материалов. Их использование для градуировки при РФА молока априори вносит в результат анализа погрешность, обусловленную разной природой растительных материалов и молока. В данном сообщении приводятся результаты изучения влияния неадекватности составов органической матрицы

растений и молока при неdestructивном РФА молока.

Для обеспечения диапазонов содержания определяемых элементов в градуировочную выборку были включены составы СО листьев тополя (GSV-3), веток и листьев кустарника (GSV-1 и GSV-2), листа березы (ЛБ-1), травосмеси (TP-1 и CBMT-02), картофеля (CBMK-02), пшеницы (CBMP-02) и чая (GSV-4) [1, 2]. В табл. 1 представлены характеристики градуировочной выборки, позволяющие заключить, что возможные вариации концентраций всех элементов в основанных на молоке продуктах, приведенные в [3], кроме Р, не выходят за пределы диапазонов содержаний элементов, представленных данной градуировочной выборкой.

Таблица 1
Характеристики градуировочной выборки, мг/кг

Элемент	Диапазон содержания	
	градуировочная выборка	сухое молоко
Na	65 – 19600	1160-3640
Mg	950 – 6500	330-870
Al	20 – 3000	-
Si	90 – 7100	-
P	1500 – 3600	1440-7250
S	1030 – 7300	1180-2370
Cl	200 – 19200	296-8580
K	4200 – 23900	4430-12590
Ca	540 – 22200	2960-9050
Mn	7 – 1240	<2
Fe	56 – 1070	33,0-1000
Ni	0,7 – 7	-
Cu	2,3 – 17,3	<8
Zn	21 – 92	24,8-72,4
Rb	3,7 – 74	-
Sr	2,2 – 345	-

Влияние неадекватности стандартных образцов растительных материалов и порошков молока оценили с помощью расчетных интенсивностей рентгеновской флуоресценции, варьируя состав органической матрицы. Значения интенсивностей в гомогенном приближении для условий возбуждения и регистрации в спектрометре S4 Pioneer: Rh – анод, Be-окно толщиной 0,0075 см, углы падения первичного и отбора вторичного излучения, равные 63° и 45°, соответственно; напряжение на трубке 30 кВ для элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca и 50 кВ – для Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr – рассчитывали по программе [4].

Органическая матрица моделировалась для растительных материалов целлюлозой (С – 44,4, О – 49,4, Н – 6,2 %), для порошков обезжиренного и цельного молока лактозой (С – 42,1, О – 51,5, Н – 6,4 %) и смесью лактоза + молочный жир, соответственно. Состав молочного жира (С – 77, О – 11, Н – 12 %) представили триглицеридами пальмитиновой, миристиновой, стеариновой и олеиновой кислот. Содержание органической матрицы находили как $1 - \Sigma C_i$, где C_i – сумма содержаний определяемых элементов в стандартном образце. Результаты статистической обработки результатов расчета приведены в табл. 2. В столбцах представлены величины погрешностей S_r , характеризующих расхождение между интенсивностями, рассчитанными для СО растительных материалов $I_i^{\text{раст}}$, и интенсивностями, полученными при замене органической основы растений на матрицу обезжиренного $I_i^{\text{о.мол}}$ (I) и цельного молока $I_i^{\text{ц.мол}}$ с содержанием жира, равным 30 % (II).

Таблица 2
Характеристики расхождений между расчетными интенсивностями, %.

Элемент	S_r	
	I	II
Na	1,0	12,9
Mg	1,0	13,0
Al	1,0	13,0
Si	1,1	12,6
P	1,1	12,2
S	1,1	11,3
Cl	1,0	11,5
K	1,0	11,1
Ca	0,9	10,0
Mn	0,8	8,2
Fe	0,8	8,6
Ni	0,8	7,1
Cu	0,8	8,7
Zn	0,8	7,9
Rb	0,7	8,0
Sr	0,7	7,8

Все расхождения между рядами рассчитанных интенсивностей носят систематический характер. В случае I величины квадратических стандартных отклонений, характеризующих расхождения, не превышают 0,011 и меньше величин погрешностей воспроизводимости измерений [5]. Поэтому при РФА порошков обезжиренного молока использование градуировочных фун-

кций, полученных с помощью СО растительных материалов, если и исказит результаты, то несущественно. Для цельного молока при содержании жира, равном 30 %, величины квадратических стандартных отклонений возрастают на порядок, для рассматриваемой совокупности элементов изменяются в интервале $0,13 \div 0,078$ и существенно превышают величины погрешностей воспроизводимости измерений. Поэтому, чтобы обеспечить правильность результатов и распространить рассматриваемые градуировки на анализ порошков молока любой жирности, необходимо вводить коррекцию на содержание жира.

На рис. 1 а, б показаны зависимости S_r от атомного номера элемента Z для рассматриваемых контрастных составов матрицы молока (I и II), соответственно. Видно, что функция $S_r(Z)$ с увеличением атомного номера элемента уменьшается и индивидуально для каждого элемента следит за изменением состава органической матрицы.

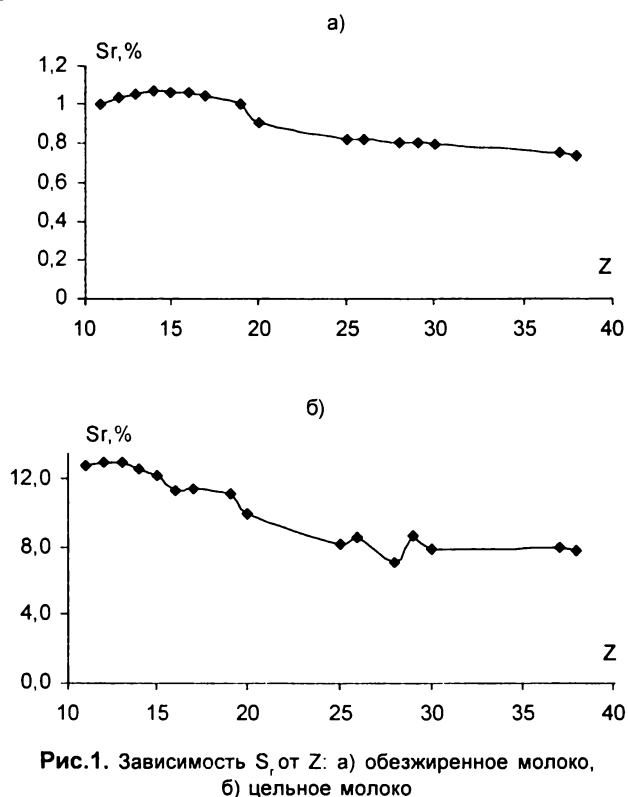


Рис.1. Зависимость S_r от Z : а) обезжиренное молоко, б) цельное молоко

Чтобы обосновать вид функций $S_r(Z)$ и объяснить его изменение с составом молока, для рассматриваемых элементов на основе приведенной выше выборки составов были рассчитаны относительные вклады доминирующих матричных эффектов для органической матрицы состава обезжиренного молока (I) и цельного молока с содержанием жира, равным 30 % (II). Для элемен-

тов Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb и Sr значения вкладов были рассчитаны также для условий возбуждения флуоресценции на спектрометре CPM 25 (напряжение на рентгеновской трубке с Rh-анодом 30 кВ для всех элементов). Расчёт показал, что относительный вклад эффекта поглощения ($F1$) в интенсивность флуоресценции не ниже 98,6 % для $K\alpha$ - линий элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, K и Ca и с ростом атомного номера элемента уменьшается до 80,3 % (для Sr $K\alpha$ - линии). Поэтому в табл.3 диапазоны относительных вкладов доминирующих матричных эффектов приведены только для Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb и Sr – элементов, для которых вклады всех эффектов очевидно значимы. Следует отметить, что соотношение $(F2)/(F_{рас})$ между вкладами эффектов довозбуждения зависит от атомного номера элемента. Вклад ($F2$) довозбуждения излучения аналитической линии определяемого элемента флуоресцентным излучением других элементов (~82 %) превалирует над суммарным вкладом ($F_{рас}$) довозбуждения рассеянным излучением для Na $K\alpha$ - линии и постепенно снижается до 64 % для K $K\alpha$ -линии. Для Ca $K\alpha$ - линии он не превышает 13 %, а, начиная с Mn $K\alpha$ - линии, фактически довозбуждение полностью обусловлено рассеянным излучением (не менее 98 %). При понижении напряжения на рентгеновской трубке до 30 кВ для $K\alpha$ - линий элементов Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb и Sr значения вкладов довозбуждения уменьшаются, хотя соотношения между вкладами сохраняются.

На рис.2 а, б, в показаны зависимости рассчитанных вкладов эффектов от атомного номера элемента Z на примере составов порошков цельного (30 % жира) и обезжиренного молока. Они четко фиксируют различие между вкладами эффектов, обусловленное биоорганическим составом молока. Наличие жира в цельном молоке увеличивает вклад в интенсивность флуоресценции эффектов довозбуждения рассеянным излучением на 8-15 % по сравнению с обезжиренным молоком. Следствием этого является заметное уменьшение расхождений между рассчитанными интенсивностями в (см. столбец II табл. 2) для элементов Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb и Sr, в некоторой степени и для Ca. В области длин волн линий элементов Na, Mg, Al, Si, P, Cl, S, K для состава цельного молока величины вкладов эффектов довозбуждения малы, тем не менее, также имеет место более быстрое уменьшение $S_r(Z)$ для цельного молока по сравнению с обезжиренным молоком. Наблюдаемые максимумы на кривых рис 2, б для Si $K\alpha$ - и K $K\alpha$ -линий связаны с высоким содержанием P и Ca, соответственно, в порошках молока.

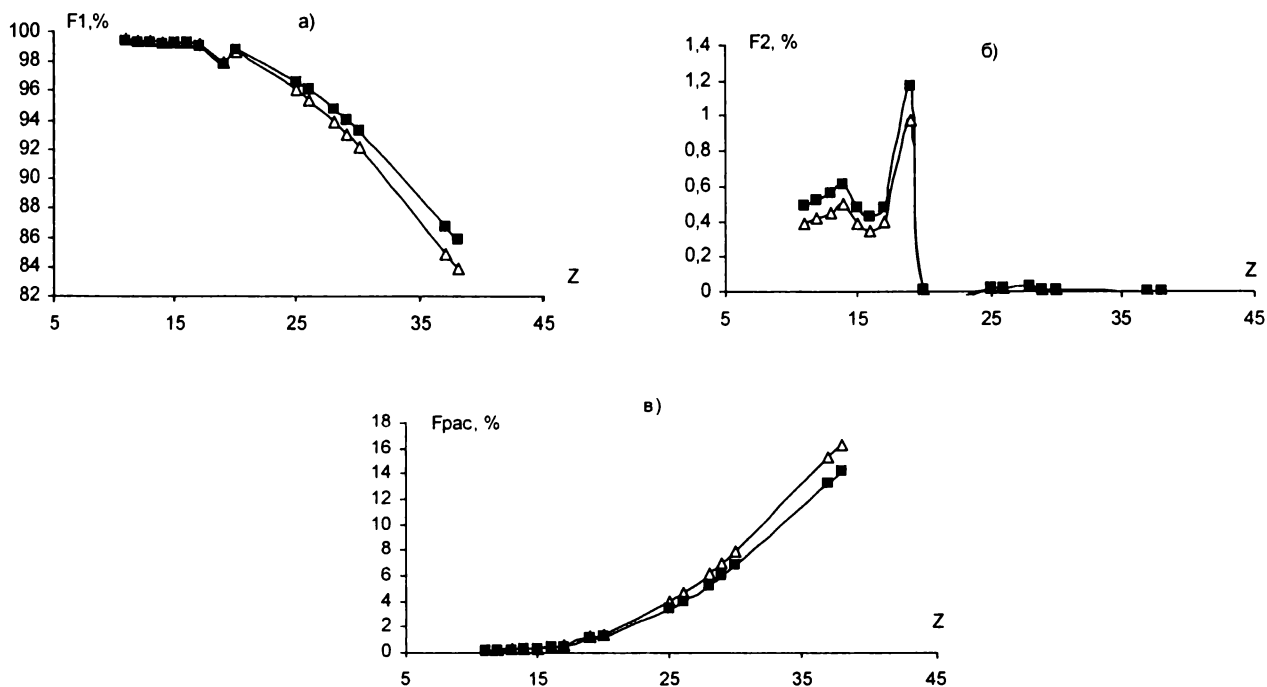


Рис.2. Зависимость вкладов доминирующих матричных эффектов от Z (■ — обезжиренное молоко, ▲ — цельное молоко)

Таблица 3

Диапазоны относительных вкладов, % доминирующих матричных эффектов в обезжиренном (I) и цельном (II) молоке

Аналит	Поглощение (F1)		Довозбуждение излучением элементов (F2)		Суммарное довозбуждение рассеянным излучением (Fрас)	
	I	II	I	II	I	II
Mn	95,5-97,0	94,9-96,9	0,03-0,11	0,02-0,09	2,9-4,5	3,1-5,1
	96,3-97,6	95,9-97,5	0,02-0,06	0,02-0,05	2,3-3,7	2,5-4,1
Fe	94,7-96,6	94,1-96,4	0,03-0,10	0,02-0,09	3,3-5,2	3,6-5,9
	95,7-97,2	95,2-97,1	0,02-0,06	0,02-0,05	2,7-4,3	2,9-4,8
Ni	93,0-95,5	92,2-95,2	0,03-0,15	0,02-0,13	4,4-6,9	4,8-7,8
	94,2-96,3	93,5-96,1	0,02-0,08	0,02-0,07	3,6-5,7	3,9-6,4
Cu	92,1-94,9	91,2-94,5	0,008-0,17	0,006-0,15	5,0-7,9	5,5-8,8
	93,4-95,8	95,6-95,5	0,005-0,08	0,004-0,07	4,1-6,6	4,5-7,4
Zn	91,1-94,2	90,0-93,8	0,006-0,21	0,005-0,18	5,7-8,9	6,2-9,9
	92,5-95,2	91,6-94,9	0,003-0,11	0,003-0,09	4,7-7,5	5,1-8,4
Rb	83,2-88,7	81,4-87,8	0,001-0,04	0,001-0,04	11,3-17,0	12,2-18,6
	84,5-89,9	82,9-89,1	0,001-0,039	0,001-0,03	10,1-15,5	10,9-17,1
Sr	82,0-86,4	80,3-86,9	0-0,001	0-0,001	12,1-18,0	13,1-19,7
	83,3-89,1	81,6-88,1	0-0,001	0-0,001	10,9-16,7	11,9-18,4

Примечание: значения вкладов, выделенные жирным курсивом, рассчитаны для условий возбуждения флуоресценции на спектрометре CPM 25

В табл.4 для состава СО листа березы для всех определяемых элементов приведены параметры линейной регрессии, аппроксимирующей зависимость отношений рассчитанных интенсивностей $I_{\text{раст}}/I_{\text{ч.мол}}$ от концентрации жира $C_{\text{ж}}$ для диапазона содержания молочного жира от 0 до 30 %

(шаг 5%) При нахождении параметров регрессии фиксировалась точка пересечения осей ($I_{\text{раст}}/I_{\text{ч.мол}}, 0$), как ответственная за воспроизведение систематического расхождения между расчетными интенсивностями для органической матрицы растительных материалов и обезжи-

ренного молока. Расчет показал, что коэффициенты корреляции линейных регрессий r были не ниже 0,9546. В скобках в табл. 4 приведены соответствующие параметры, рассчитанные с привлечением информации для всех стандартных образцов, включенных в градуировку. В этом случае использовались отношения $I_{\text{р-ст}}/I_{\text{н-мол}}$, равные среднему арифметическому для всей градуировочной выборки, и точка пересечения осей фиксировалась, как указано выше. В столбце S_r табл. 4 даны диапазоны величин квадратических стандартных отклонений, характеризующих рассеяние значений $I_{\text{р-ст}}/I_{\text{н-мол}}$ для отдельных составов СО при конкретном содержании жира $C_{\text{ж}}$ относительно использованного в качестве среднего.

Как видно из табл. 4, значения параметров a_0 и a_1 индивидуальны для каждого элемента и их оценки, найденные с привлечением всей выборки используемых для градуировки стандартных образцов, близки к оценкам для конкретных СО. Величины расхождений S_r даже равные 5,6 %, не приводят к расхождениям в оценках параметров a_0 и a_1 , превышающим погрешности, связанные с экспериментом. Включение в градуировочную выборку стандартных образцов состава молока: IAEA 153, 304 F 063, 304 F 150 и 304 F 151, а также SRM 1549 и SRM 8435 практически не по-

влияло на результаты расчёта. В дальнейшем при РФА порошков молока различной жирности предполагается полученные функции использовать для введения поправки на жир в случаях, когда градуировка по СО состава молока недоступна.

Таблица 4

Параметры регрессий

Элемент	$a_1 \cdot 10^4 \%^{-1}$	a_0	$S_r, \%$
Na	83 (85)	1,0196 (1,0196)	0,05-2,5
Mg	86 (85)	1,0204 (1,0202)	0,08-1,2
Al	84 (84)	1,0207 (1,0205)	0,1-1,7
Si	81 (81)	1,0211 (1,0209)	0,1-2,2
P	79 (78)	1,0210 (1,0207)	0,1-1,6
S	78 (78)	1,0201 (1,0207)	0,1-1,2
Cl	76 (73)	1,0212 (1,0204)	0,2-1,0
K	72 (70)	1,0207 (1,0195)	0,2-2,1
Ca	65 (61)	1,0189 (1,0175)	0,2-2,0
Mn	51 (50)	1,0157 (1,0157)	0,3-2,9
Fe	50 (51)	1,0156 (1,0157)	0,3-3,2
Ni	51 (48)	1,0158 (1,0154)	0,3-5,6
Cu	41 (49)	1,0153 (1,0153)	0,4-4,0
Zn	47 (47)	1,0148 (1,0152)	0,4-3,1
Rb	44 (47)	1,0138 (1,0142)	0,3-3,4
Sr	45 (46)	1,0136 (1,0140)	0,3-5,2

ЛИТЕРАТУРА

1. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ: Метод. рекомендации. Составитель Н.В. Арнаутов. – Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1987. 204 с.
2. Certificate of Certified Reference Material human Hair, Bush Twigs and Leaves, Poplar Leaves and Tea (GSV-1, 2, 3, 4 and GSH-1) / Institute of Geophysical and Geochemical Exploration. Langfang China, 1990.
3. Perring L. Wavelength-dispersive x-ray fluorescence measurement on organic matrices: application to milk – based products / L. Perring, D. Andrey // X-Ray Spectrom. 2004. V. 33. P. 128-135.
4. Финкельштейн А.Л. Расчет интенсивности рентгеновской флуоресценции / А.Л. Финкельштейн, В.П. Афонин // Методы рентгеноспектрального анализа. – Новосибирск: Наука, 1986. – С. 5-11.
5. Пашкова Г.В. Оценка результатов неdestructивного РФА проб сухого молока ограниченной массы / Г.В. Пашкова, Т.Н. Гуничева // Аналитика и контроль. – 2005. – Т. 9, №. 4. С. 433-439.

* * * * *

EFFECT OF ORGANIC MATRIX INADEQUACY OF PLANT REFERENCE STANDARD SAMPLES AND DRIED MILK SAMPLES IN NONDESTRUCTIVE X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF MILK

G.V. Pashkova, T.N. Gunicheva

This article contains the results of studying effect of organic matrix inadequacy of plant reference standards and dried milk with various fat contents in nondestructive XRF analysis of milk. Divergences between fluorescence intensities calculated for plant reference standards and intensities obtained in changing organic matrix of plants onto both matrix of non-fat and whole milk were studied for elements Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr. The ratios of calculated intensities versus the atomic number of element and fat concentrations were estimated.